

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 4[1992]-136075

**Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA**

Code: 393-38822

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 4 [1992]-136075

Int. Cl.⁵: C 09 B 67/08
C 09 C 3/08

Sequence Nos. for Office Use: 7306-4H
6904-4J

Application No.: Hei 2 [1990] -259341

Application Date: September 26, 1990

Publication Date: May 11, 1992

No. of Claims: 1 (Total of 3 pages)

Examination Request: Not requested

METHOD FOR CLATHRATION OF COLORING MATTER

Inventors:

Kimihiro Enmanji
c/o Material Laboratory,
Mitsubishi Electric
Corporation
8-1-1 Tsukaguchihon-cho,
Amagasaki-shi, Hyogo-ken

Kenzo Takahashi
c/o Material Laboratory,
Mitsubishi Electric
Corporation
8-1-1 Tsukaguchihon-cho,
Amagasaki-shi, Hyogo-ken

Applicant:

Mitsubishi Electric
Corporation
2-2-3 Marunouchi,
Chiyoda-ku, Tokyo-to

Agents:

Masuo Oiwa, patent
attorney (and 2 others)

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A method for clathration of coloring matter [sic; dyestuff] characterized by the fact that the coloring matter is dissolved in a solution, which is obtained by dissolving cyclodextrin and 3-10 wt% of at least one of urea, water and glycerin in dimethyl sulfoxide; that the dimethyl sulfoxide is removed; that the above-mentioned coloring matter is included with cyclodextrin.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

This invention pertains to a method for clathration of coloring matter by cyclodextrin to improve the light resistance of coloring matter to be used in a coloring agent.

Prior art

Basic dyes used in conventional coloring agents have poor light resistance; their degree [of light resistance] is

approximately grade 1. As a method for improving the light resistance of basic dyes such as methylene blue, as presented in the method described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-100557, methylene blue and cyclodextrin are simultaneously dissolved in dimethyl sulfoxide, and the substance to be colored is immersed it and dried with air.

Next, the mechanism of the optical fading is explained. A coloring matter molecule D is excited to the singlet state (¹D) by light, and then, it undergoes a transition to a triplet state (³D) by intersystem crossing. The triplet coloring matter transfers energy to an adjacent triplet oxygen ³O₂ and produces a singlet oxygen ¹O₂. This singlet oxygen is adsorbed to the active site of a molecule of the coloring matter, and then, the coloring matter becomes a radical. This radical induces a series of chemical reactions, and the coloring matter is decomposed. If the coloring matter is included with cyclodextrin, the active site of the coloring matter molecule for the singlet oxygen is blocked with cyclodextrin, and the singlet oxygen produced cannot be adsorbed. For this reason, fading of the coloring matter is suppressed, and the methylene blue has approximately a grade of 3 light resistance.

Problem to be solved by the invention

In a conventional method for including coloring matter with cyclodextrin, the coloring matter and cyclodextrin were simultaneously dissolved in dimethyl sulfoxide, and at this moment, the coloring matter was markedly faded. In other words,

the coloring matter included with cyclodextrin is stabilized; however, part of the coloring matter is included in dimethyl sulfoxide. The others are not included, and the above-mentioned two kinds of equilibria are established. Among them, dimethyl sulfoxide solvates the nonincluded coloring matter, reduced by a proton [sic] from a cyclodextrin OH group, and is dulled and faded.

This invention solves the above-mentioned problems, and its purpose is to obtain a method for clathration of coloring matter which can improve the light resistance of the coloring matter to the same degree as that of a conventional method and can prevent the coloring matter from being dulled and faded.

Means to solve the problem

The method for clathration of coloring matter of this invention is characterized by the fact that the coloring matter is dissolved in a solution, obtained by dissolving cyclodextrin and 3-10 wt% of at least one of urea, water and glycerin in dimethyl sulfoxide that the dimethyl sulfoxide is removed and that the above-mentioned coloring matter is included with cyclodextrin.

Function

At least one of urea, water and glycerin in this invention is mixed with dimethyl sulfoxide so that its aprotic nature can be weakened and that the solvation of a coloring matter can be

prevented, thereby preventing the reductive fading of the coloring matter.

Application example

Comparative Example 1

Figure 1 is a characteristic diagram that shows the change with time of OD (optical density) (667 nm) of a coloring-matter-including solution. In the figure, the ordinate indicates OD (optical density), and the abscissa indicates time (h). In other words, if 10^{-5} mol/L methylene blue (grade 1 light resistance) and 10^{-2} mol/L β -cyclodextrin are dissolved in dimethylene sulfoxide, the OD (optical density) (667 nm) is reduced as shown in the dulling and fading curve (a) in Figure 1.

Application Example 1

If 10^{-5} mol/L methylene blue (grade 1 light resistance) was dissolved in a solution obtained by dissolving 10^{-2} mol/L β -cyclodextrin and 10% urea in dimethyl sulfoxide, the reduction of OD was decreased as shown in the dulling and fading curve (b) in Figure 1, and the light resistance was grade 3. Figure 2 is a characteristic diagram that shows the dependence of the fading rate on the urea concentration when the above-mentioned urea is not added and when 3-20% urea is added. The ordinate indicates the fading rate, and the abscissa indicates the urea concentration (%).

Application Example 2

Rhodamine 6G (grade 2 light resistance) at 1 part by weight was dissolved in a solution obtained by dissolving β -cyclodextrin at 10 parts by weight and water at 10 parts by weight in dimethyl sulfoxide at 100 parts by weight, and a piece of filter paper was immersed into the solution. Then, it was dried with air. Its optical density was 1.4 and its dulling and fading were prevented. Its light resistance was a grade 4, and the light resistance was the same as that obtained with a conventional method.

Comparative Example 2

Rhodamine 6G (grade 2 light resistance) at 1 part by weight and β -cyclodextrin at 10 parts by weight were dissolved in dimethyl sulfoxide at 100 parts by weight, and a piece of filter paper was immersed into the solution. Then, it was dried with air. Its optical density was 0.7 due to the dulling and fading; however, its light resistance was a grade 4.

Comparative Example 3

Rhodamine 6G (grade 2 light resistance) at 1 part by weight and β -cyclodextrin at 10 parts by weight were dissolved in water at 100 parts by weight, and a piece of filter paper was immersed into the solution. Then, it was dried with air. Its optical density was 1.4, and the dulling and fading were not seen.

However, its light resistance was grade 2, and the light resistance was decreased.

Application Example 3

A solution was obtained by dissolving γ -cyclodextrin at 5 parts by weight and glycerin at 8 parts by weight in methylene sulfoxide at 100 parts by weight, and methylene blue (grade 1 light resistance) at 0.5 part by weight was dissolved in it. Then, a piece of filter paper was immersed into the solution. Then, it was dried with air. Its optical density was 1.1, and its dulling and fading were prevented. Its light resistance was grade 3, which was the same degree as that of a conventional method.

Also, 3-10 wt% of at least one of urea, water and glycerin must be added according to this invention. If the amount is less than 3 wt%, the effect cannot be obtained, and if the amount is more than 10 wt%, the concentration of coloring matter and dextrin is decreased.

Effect of the invention

As explained above, in this invention, coloring matter is dissolved in a solution obtained by dissolving cyclodextrin and 3-10 wt% of at least one of urea, water and glycerin in dimethyl sulfoxide. Then, the dimethyl sulfoxide is removed, and the above-mentioned coloring matter is incorporated into the cyclodextrin. Thus, a method for clathration of coloring matter, which can have the same degree of light resistance as that of a

conventional method and can prevent the coloring matter from being dulled and faded, can be obtained.

Brief explanation of the figures

Figure 1 is a characteristic diagram that shows the change with time of OD (optical density) (667 nm) of a coloring-matter-including solution in the application example of this invention. Figure 2 is a characteristic diagram that shows the dependence of the fading rate on the urea concentration when 0-20% urea is added to the coloring-matter-including solution of the application example of this invention.

In the figures, (a) is a dulling and fading curve of the coloring-matter-including solution of the comparative examples. (b) is a dulling and fading curve of the coloring-matter-including solution of the application examples of this invention.

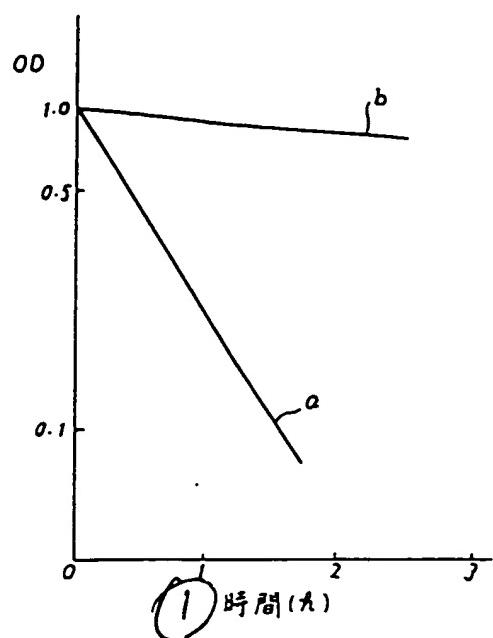


Figure 1

Key: 1 Time (h)

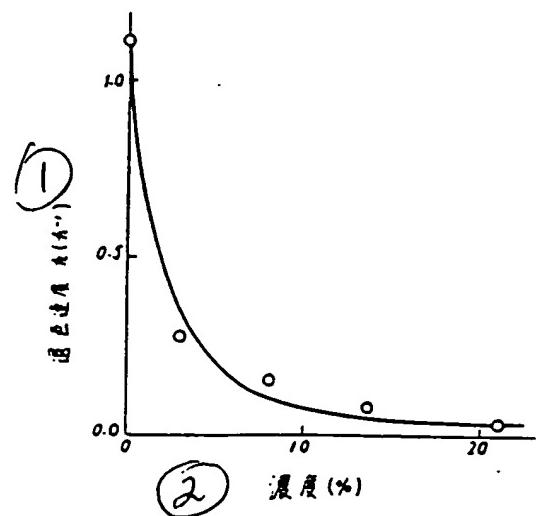


Figure 2

Key: 1 Fading rate (h^{-1})
2 Concentration (%)

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-136075

⑬ Int.Cl.*

C 09 B 67/08
// C 09 C 3/08

識別記号

PBU C 7306-4H
6904-4J

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 色素の包接法

⑯ 特願 平2-259341

⑰ 出願 平2(1990)9月26日

⑱ 発明者 円満寺 公衛 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内⑲ 発明者 高橋 健造 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑳ 出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明細書

1. 発明の名称

色素の包接法

2. 特許請求の範囲

シクロデキストリンと、3~10重量%の、尿素、水およびグリセリンのうちの少なくとも一種とを、ジメチルスルホキシドに溶解して得た溶液に、色素を溶解し、ジメチルスルホキシドを除去してシクロデキストリンで上記色素を包接する色素の包接法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は着色剤に用いる色素の耐光性向上のために色素をシクロデキストリンで包接する色素の包接法に関するものである。

【従来の技術】

従来着色剤に用いられる着色性染料はその耐光性が悪く、1年ぐらいのものであった。着色性染料、例えばメチレンブルーの耐光性を改善する方法として特開昭62-100557号公報記載の方法のように、メチレンブルーとシクロデキストリンをジメチル

スルホキシド中に同時に溶解し、被着色物を浸漬した後風乾する方法がある。

次に光退色の機構について説明する。色素分子Dは光によって一重項状態に励起され('D),ついでそれが三重項状態('D)へ項間交差によって遷移する。三重項色素は周囲の三重項酸素'O₂へエネルギーを移動させ、一重項酸素'O₂を生成する。この一重項酸素は色素分子の活性点へ吸着し、次いで色素はラジカルとなる。このラジカルが一連の化学反応を誘起し、色素は分解するに至るのである。色素をシクロデキストリンで包接すると、色素分子の一重項酸素に対する活性点はシクロデキストリンでブロックされ、生成した一重項酸素が吸着できない。ゆえに色素の退色は抑制され、メチレンブルーでは3倍程度の耐光性となる。

【発明が解決しようとする課題】

色素をシクロデキストリンで包接する従来の方法では、色素とシクロデキストリンを同時にジメチルスルホキシドに溶解し、この時色素が著しく着色するという問題があった。すなわち、シクロデキ

ストリンに包摶された色素は安定化されるが、ジメチルスルホキシド中では一部の色素は包摎され、他の包摎されず前記の2種類の平衡が成り立っている。このうち包摎されていない色素にはジメチルスルホキシドが遮蔽和し、シクロデキストリンOH基のプロトンによって還元され、暗退色する。

この発明は上記のような問題を解消するためになされたもので、従来と同程度の色素の耐光性と共に、色素の暗退色が防止できる色素の包摎法を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

この発明の色素の包摎法は、シクロデキストリンと、3~10重量%の、尿素、水およびグリセリンのうちの少なくとも一種とを、ジメチルスルホキシドに溶解して得た溶液に、色素を溶解し、ジメチルスルホキシドを除去してシクロデキストリンで上記色素を包摎するものである。

【作用】

この発明における尿素、水、グリセリンのうちの少なくとも一種とを、ジメチルスルホキシドと混合し

てその非プロトン的な性質を前の色素の遮蔽和をおこさないようにすることによって色素の還元退色を防止する。

【実施例】

第1図は、色素包摎濃度のOD(光学密度)(867nm)の経時変化を示す特性図であり、図において縦軸はOD(光学密度)、横軸は時間(h)である。即ち、 10^{-2} mol/lのメチレンブルー(耐光性1級)および 10^{-2} mol/lのβ-シクロデキストリンをジメチルスルホキシドに溶解させるとOD(光学密度)(867nm)は第1図中の暗退色曲線(a)のように減少する。

実施例1

10^{-2} mol/lのβ-シクロデキストリンおよび10%の尿素をジメチルスルホキシドに溶解して得た溶液に、 10^{-3} mol/lのメチレンブルー(耐光性1級)を溶解すると、第1図中の暗退色曲線(b)のようにODの減少が少なくなり、耐光性は3級になった。第2図は上記尿素を添加しないものおよび尿素を3~20%添加した時の退色速度の尿素濃度依存性を示す特性

図であり、縦軸は退色速度、横軸は尿素濃度(%)である。

実施例2

10重量部のβ-シクロデキストリンおよび10重量部の水を100重量部のジメチルスルホキシドに溶解して得た溶液に、1重量部のローダミン8G(耐光性2級)溶解し、滤紙をこの中に浸漬する。これを風乾したもののが反射率は1.4であり暗退色が防止され、このものの耐光性は4級であり、耐光性は従来と同程度であった。

比較例2

1重量部のローダミン8G(耐光性2級)、10重量部のβ-シクロデキストリンを100重量部のジメチルスルホキシドに溶解し、滤紙をこの中に浸せきする。これを風乾したもののが反射率は0.7であったが、このものの耐光性は4級であった。

比較例3

1重量部のローダミン8G(耐光性2級)、10重量部のβ-シクロデキストリンを100重量部の水に溶解し、滤紙をこの中に浸漬する。風乾したもののが反射率は

は1.4で、暗退色は見られないが、このものの耐光性は2級であり、従来より耐光性が低下している。

実施例3

5重量部のβ-シクロデキストリンおよび8重量部のグリセリンを100重量部のジメチルスルホキシドに溶解して溶液を得、これに0.5重量部のメチレンブルー(耐光性1級)を溶解し、これに滤紙を浸漬する。これを風乾したもののが反射率は1.1で暗退色が防止され、このものの耐光性は3級で従来と同程度であった。

なお、この発明に係わる尿素、水およびグリセリンのうちの少なくとも一種は3~10重量%添加しなければならない。3重量%未満では効果が得られず、10重量%を越えると色素およびデキストリンの濃度が低下する。

【発明の効果】

以上説明した通り、この発明は、シクロデキストリンと、3~10重量%の、尿素、水およびグリセリンのうちの少なくとも一種とを、ジメチルスルホキシドに溶解して得た溶液に、色素を溶解し、ジメチルスルホキシドを除去して得た溶液に、色素を溶解し、ジメチルスルホキシドに溶解させるとOD(光学密度)(867nm)は第1図中の暗退色曲線(a)のように減少する。

スルオキシドを除去してシクロデキストリンで上記色素を包被することにより、従来と同程度の色素の耐光性と共に、色素の暗退色が防止できる色素の包被法を得ることができる。

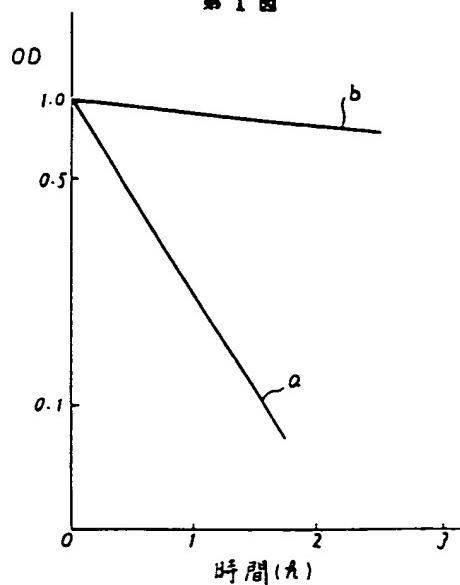
4. 図面の図表な説明

第1図は、比較例およびこの発明の実施例に係わる色素包被液のOD(光学密度)(867nm)の経時変化を示す特性図、第2図は、比較例およびこの発明の実施例に係わる色素包被液中の酸素を0~20%添加した時の退色速度の濃度依存性を示す特性図である。

図において、(a)は比較例の色素包被液の暗退色曲線、(b)はこの発明の実施例に係わる色素包被液の暗退色曲線である。

代理人 大曾根謙

第1図



第2図

